

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007060382

WPI Acc No: 1987-060379/ 198709

XRAM Acc No: C87-025184

XRPX Acc No: N87-045681

Image retention material - has surface layer contg. graft polymer of  
monomer contg. fluorine atom in side chain and specified macro-monomer

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 62014657	A	19870123	JP 85152428	A	19850712	198709 B
JP 94050404	B2	19940629	JP 85152428	A	19850712	199424

Priority Applications (No Type Date): JP 85152428 A 19850712

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 62014657	A		6		
-------------	---	--	---	--	--

JP 94050404	B2		6	G03G-005/147	Based on patent JP 62014657
-------------	----	--	---	--------------	-----------------------------

Abstract (Basic): JP 62014657 A

The material has surface layer which retains electrostatic latent image or toner image. The surface layer contains a graft polymer which comprises (A) a polymerisable monomer contg. fluorine atom in its side chain and (B) a macromonomer having polymerisable functional gp. at one of the terminals of the molecular chain, and having affinity with the main (binding) resin which composes the surface layer after polymerisation with (A).

The surface layer contains 0.01-10 wt.% of graft polymer. The surface layer is provided on a photoconductive layer, or it itself is photoconductive.

USE/ADVANTAGE - The surface layer has high transparency and good hydrophobic property. Residual potential does not accumulate. The invention can produce high quality images.

0/0

Title Terms: IMAGE; RETAIN; MATERIAL; SURFACE; LAYER; CONTAIN; GRAFT;  
POLYMER; MONOMER; CONTAIN; FLUORINE; ATOM; SIDE; CHAIN; SPECIFIED; MACRO;  
MONOMER

Derwent Class: A89; G06; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-005/147

International Patent Class (Additional): G03G-005/04; G03G-005/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-E10; A12-L05D; G06-A; G06-A08; G06-C14; G06-F06  
; G06-F07

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A1; S06-A01A3; S06-A01B

Plasdoc Codes (KS): 0003 0210 0231 3251 2595 2718 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 034 037 04- 062 064 477 516 523 53& 532 533 535 658 659 725

2.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-14657

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

G 03 G 5/14  
5/05

識別記号

1 0 3  
1 0 1

庁内整理番号

7381-2H  
7381-2H

③ 公開 昭和62年(1987)1月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 像保持部材

⑭ 特 願 昭60-152428

⑮ 出 願 昭60(1985)7月12日

⑯ 発 明 者 吉 原 淑 之 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑰ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
⑱ 代 理 人 弁理士 山下 稔平

明 細 書

1. 発明の名称

像保持部材

2. 特許請求の範囲

(1) 静電像またはトナー画像を保持する表面層を有する像保持部材において、表面層中に、フッ素原子を側鎖に有する重合性モノマーと分子鎖の片末端に重合性官能基を有し、且つ該重合性モノマーと重合後に上記表面層を構成する主たる(バインダー)樹脂と親和性を有するマクロモノマーからなるグラフトポリマーを含有させることを特徴とする像保持部材。

(2) 表面層に上記グラフトポリマーを0.01~10重量%含有せる特許請求の範囲第1項記載の像保持部材。

(3) 表面層が光導電層上に形成されてなる特許請求の範囲第1項及び第2項記載の像保持部材。

(4) 表面層が光導電性である特許請求の範囲第1項及び第2項記載の像保持部材。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は静電像またはトナー画像を保持するための像保持部材の改良に関する。

[従来の技術]

静電像またはトナー画像は種々の電子写真プロセスによって形成される。形成された画像を保持する像保持部材としては、電子写真感光体と称せられる光導電層を有する像保持部材と、光導電層を有しない像保持部材とがある。

電子写真感光体は適用される電子写真プロセスの種類に応じて種々の構成をとる。電子写真感光体の代表的なものとして支持体上に光導電層が形成されている感光体および像保持層として光導電層とその絶縁層との積層を備えた感光体があり、広く用いられている。

電子写真感光体は所定の電子写真プロセスに適用されて、静電像が形成され、この静電像は現像されて可視化される。しかしてこのような像保持部材の表面層は電子写真プロセスにおける種々の

処理、例えば帯電、露光、現像、転写、クリーニングなどの電氣的機械的処理に付される。そこで感光体を繰返し使用するためには表面層がこれらの処理に対する強い耐久性を有することが肝要である。とくに高湿下の環境における耐久性を満足する表面層は得がたいのが現状である。具体的には繰返しの使用により転写紙の紙粉等が表面層上に付着し、それが高湿下の水分とコロナ放電時に発生するオゾンとによる相互作用で表面層上に低抵抗物の薄層が形成される。このような状態で形成された静電像を顕像化すると得られた画像は低抵抗物の層が形成された部分だけ流れたように見える現象（以後画像流れと称する）が生ずる。

このような高湿下での耐久性を向上させるためには、表面層を疎水化することが有効である。その手段としては、例えばフッ素系オリゴマーやフッ素系界面活性剤等の一般的な塗膜表面改質剤やテフロン等の粉末を分散させる方法がある。

しかしながら、一般的な表面改質剤は添加される塗工液の成分との相溶性に乏しいため、長期使

用の間に表面層の上に移行、ないししみ出してくるので効果の持続性に問題があった。また表面層自体が光導電層を形成している場合、表面改質剤が光導電性物質との相溶性に乏しく、さらに光生成によるキャリアの移動に対してトラップとなり易く、繰返し電子写真プロセスにより残留電荷が増大していく傾向があった。一方テフロン粉末などを分散させた表面層においては分散性不良、透明性低下、キャリアのトラップなどの問題を生じていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は上記の様な問題点を解消し、透明で疎水性にすぐれた表面層を有する像保持部材を提供することにある。

本発明の別の目的はくり返し電子写真プロセスにおいて残留電荷の蓄積がなく常に高品位の画像が得られる像保持部材を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明は静電像またはトナー画像を保持する表面層を有する像保持部材において、表

面層にフッ素原子を側鎖に有する重合体モノマーを構成成分として有するグラフトポリマーを含むことを特徴とする像保持部材に関する。

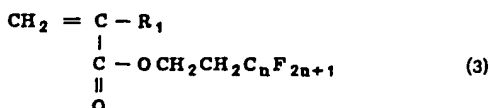
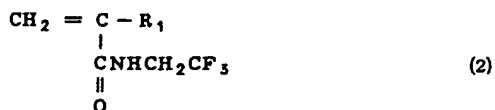
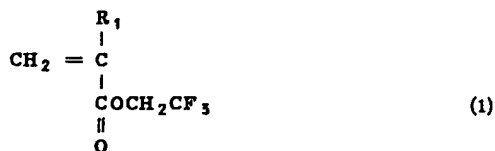
以下、本発明を詳細に説明する。

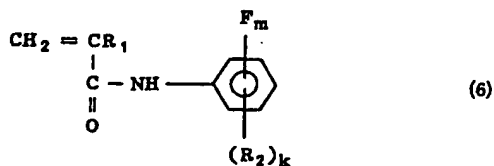
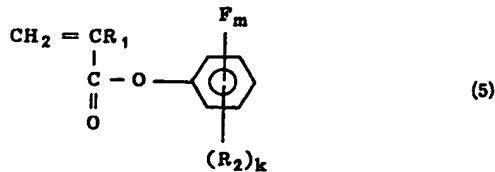
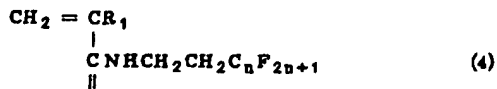
本発明にかかる像保持部材の表面層の構成成分として用いられるフッ素原子を側鎖に有する重合性モノマーを構成成分として有するグラフトポリマー（以下フッ素系クシ型グラフトポリマーと称す）は、フッ素原子を側鎖に有する重合性モノマー（以下フッ素系重合性モノマーと称す）にマクロモノマー、例えば各分子鎖の片末端に重合性の官能基を有する分子量が1000から10000程度の比較的分子量のポリマーからなるマクロモノマーを共重合して得られるものであり、フッ素系重合体の幹にマクロモノマーの重合体が枝状に繋がった構造を有している。

上記マクロモノマーには、該フッ素系クシ型グラフトポリマーが配合される表面層を構成する主材（例えばバインダー樹脂）と親和性のあるものが選択され、例えばアクリル酸エステル類、メタ

クリル酸エステル類あるいはスチレン化合物等の重合体や共重合体等が用いられる。

一方、フッ素系重合性モノマーとしては、以下の様な側鎖にフッ素原子を有する重合性モノマーの1種あるいは2種以上が用いられるが、何らこれらに限定されるものではない。





果の持続性を有するものであり、またフッ素含有の枝の部分は界面移行性が優れているので少量の添加により表面の改質が達成される。更にこの添加剤を表面層に含有させてもくり返し電子写真プロセスによる残留電荷の蓄積がなく安定した帯電特性が得られる。これは、上述のようにフッ素系クシ型グラフトポリマーの界面移行性のため、光導電層のバルク中には実質的には該グラフトポリマーは存在せず、光キャリアの輸送をなんら妨げることがなく、且つトラップの形成もないからである。フッ素系クシ型グラフトポリマーの添加量は表面層の固形分重量に対して0.01～10重量%が適当であり、特に0.05～5重量%が好ましい。添加量が0.01重量%未満では十分な表面改質効果が得られず、一方10重量%を越えるとグラフトポリマーが塗膜表面だけでなくバルク中にも存在するようになるため表面層の主成分である樹脂や光導電性物質との相溶性の問題から白化をひきおこしたり、繰返し電子写真プロセスを行ったとき残留電荷の蓄積が生じてくる。

〔式中R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基を表わす。R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトリル基を表し、その数種類の組み合わせでも良い。nは1以上の整数、mは1～5の整数、kは0～4の整数を表わし、m+k=5である。〕

フッ素系クシ型グラフトポリマー中におけるフッ素系モノマー残基の含有量はフッ素系クシ型グラフトポリマー中5～90重量%が好ましく、10～70重量%がさらに好ましい。フッ素系モノマー残基の含有量が5重量%未満であると、疎水化の改質効果は充分に発揮できず、又、フッ素系モノマー残基の含有量が90重量%を超えるとマクロモノマーとの溶解性が悪くなる。

本発明におけるフッ素系クシ型グラフトポリマーはかかる構造を有しているので表面層形成用のバインダー樹脂を含有する塗工液に対する相溶性がすぐれており、従って得られる塗膜は良好な透明性を有し、且つ従来の表面改質剤の如き表面層上への移行ないし滲み出しをおこすことなく、効

フッ素系クシ型グラフトポリマーを含有せる表面層の形態としては(1)表面層自体が光導電層である場合は光導電性ポリマー又は光導電性粉末をバインダー樹脂中に分散もしくは溶解させた塗工液を塗布、乾燥することにより形成される；また(2)表面層が光導電層上に形成される場合、(a)表面層が比較的薄膜(0.0～10μ程度)であり像形成プロセスが上記(1)と同一であるもの、及び(b)表面層が比較的厚い膜(10～50μ程度)であり、像形成プロセスが上記(1)と異なるもの；などがあげられる。上記のいずれの場合も、表面層の形成のため用いられる組成物を溶剤に分散もしくは溶解させた液に前記フッ素系クシ型グラフトポリマーを添加し、得られた塗工液を適当な基体上あるいは光導電層上に塗布し乾燥することにより像保持部材が得られる。ここで表面層形成用組成物に含まれるバインダー樹脂や光導電性物質などは当該分野で通常用いられる既知のものが使用できる。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を更に説明する。

## 実施例 1

電子写真用酸化亜鉛粉体 100 部（重量部、以下同様）、色素としてローズベンガル 0.5 部、メタノール 5 部、トルエン 100 部をボールミルにてよく分散した後、吸引口過により溶剤を除いた。こうして染色増感された酸化亜鉛に結着剤としてブチラール樹脂（商品名 BM-1、積水化学製）20 部、プロクイソシアネート 20 部、硬化剤としてトリエタノールアミン 0.4 部、溶剤としてメチルエチルケトン 50 部、エタノール 20 部を加え、再びボールミルにてよく分散して光導電性塗料を得た。これを下引き処理を施した 80φ×300mm のアルミニウムシリンダーに浸漬塗布し、120℃、30 分の加熱硬化により 25μ の感光層を形成した。

次にアクリル変性シリコン樹脂（商品名 KR-3093 信越シリコン製）100 部をトルエン 1500 部に溶解した液に導電性 TiO<sub>2</sub>（商品名 ECT-62 チタン工業製）100 部をボールミルにてよく分散し、保護層塗布液を得た。さらにこの

表 1

試料 1	4000 枚まで安定な高品位の画像が得られた。
2	800 枚で画像流れが生じた。

## 実施例 2

CdS 粉体 100 部（重量部、以下同じ）と結着剤としてジアリルフタレート樹脂（商品名・ダイゾーダップ、大阪曹達製）15 部、および過酸化ベンゾイル 0.5 部を MEK に溶かし、ロールミル装置でよく混合して光導電性塗料とした。これを 80×300mm の Al シリンダーに浸漬法で塗布し、110℃10 分間で硬化させ、40μ 厚の光導電層とした。次にこの上に過酸化ベンゾイル 3 重量部を含むジアリルフタレート樹脂（同上）液を塗布し、110℃10 分間で硬化させ、10μ 厚の樹脂層をもうけた。

次いで、ウレタンアクリレート樹脂（商品名：ゾンネ、関西ペイント社製）を塗布し紫外線を照射して硬化させ、10μ 厚の層を設けた。

更に、ポリサルホン樹脂（商品名ユーデル P -

塗布液に、幹がポリフルオロアクリレート

（ $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  重合体  $n=8, 10, 12, 14$  の混合物）で、枝が分子量 5000 のポリメチルメタクリレートより成る分子量 80000、フルオロアクリレート含量 50 重量部のフッ素系クシ型グラフトポリマーを固形分として 4 部加えた。この溶液を上記感光層上に塗布し、100℃20 分間熱風乾燥して 2μ の保護層を形成した。これを試料 1 とする。

比較のためフッ素系クシ型グラフトポリマーを添加しないものを試料 1 と同様に作成した。これを試料 2 とする。

これらの試料に対して -5.5 kV コロナ帯電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙へのトナー転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニングからなる電子写真プロセスにて耐久性評価を行った。その結果を表 1 に示す。なお評価環境は 32.5℃、RH 90% である。

1700 UCC 社製）10 部をモノクロルベンゼン 50 部と MEK 20 部に溶解し、これに幹がポリフルオロアクリレート（ $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$  重合体  $n=8, 10, 12, 14$  の混合物）で枝が分子量 5000 のポリステレンよりなる分子量 120000 フルオロアクリレート含量 30 重量部のフッ素系クシ型グラフトポリマーを固形分として 0.2 部加えた。この液を上記層上に塗布し 100℃20 分乾燥して 5μ の表面層を形成した。これを試料 3 とする。比較のため、フッ素系クシ型グラフトポリマーを添加しないものを試料 3 と同様に作成した。これを試料 4 とする。

こうして得られた試料に対し、一次 +6 kV コロナ帯電、二次 AC コロナ帯電、同時画像露光、全面光照射、乾式トナー現像、普通紙への転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニングからなる電子写真プロセスにて耐久性評価を行った。その結果を表 2 に示す。なお評価環境は 32.5℃、RH 90% である。

表 2

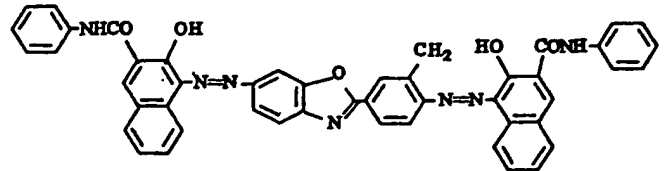
試料 3	50000 枚まで安定した高品位の画像が得られた。
4	1000 枚で白斑点が生じ、さらに 2000 枚で画像流れが生じた。

## 実施例 3

ニュージーランド産ラクテックカゼインを 10 部（重量部、以下同様）計りとり、水 90 部に分散させた後、アンモニア水 1 部を加えて溶解させた。一方、ヒドロキシプロピルメチルセルロース樹脂（商品名：メトロゾ 60SH50、信越化学製）3 部を水 20 部に溶解させ、次いで両者を混合して下引き層の塗布液を作った。

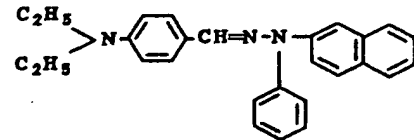
この液を 80φ×300mm の AL シリンダーに浸漬法で塗布し、80℃で 10 分間乾燥させ、2μ厚の下引き層を形成した。

次に下記構造式のジスアゾ顔料を 10 部



酢酸酪酸セルロース樹脂（商品名：CAB-381；イーストマン化学製）6 部およびシクロヘキサノン 60 部を 1φガラスビーズを用いたサンドミル装置で 20 時間分散した。この分散液にメチルエチルケトン 100 部を加えて、上記下引き層上に浸漬塗布し、100℃で 10 分間の加熱乾燥をして、0.1 g/m<sup>2</sup> の塗布量の電荷発生層をもうけた。

次いで、下記構造式のヒドラゾン化合物を 10 部



及びメチルメタクリレート-スチレン共重合体樹脂（商品名 MS-600 新日鉄化学製）10 部をモノクロルベンゼン 55 部に溶解した。この液に実施例 1 で用いたフッ素系クシ型グラフトポリマーを 0.1 部加えた。これを上記電荷発生層上に塗布し、100℃、1 時間熱風乾燥して 16μ厚の電荷輸送層を形成した。これを試料 5 とする。比較のためフッ素系クシ型グラフトポリマーを加えない試料を同様に作成し、これを試料 6 とする。

こうして得られた試料を -5.6 kV コロナ帯電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙へのトナー転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニングからなる電子写真プロセスにて耐久性評価を行った。その結果を表 3 に示す。なお評価環境は 32.5℃RH90% である。

表 3

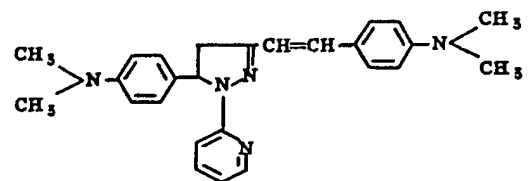
試料 5	5000 枚まで安定で高品位の画像が得られた
6	800 枚で画像流れが生じた

## 実施例 4

ニュージーランド産ラクテックカゼインを 10 部（重量部、以下同様）計りとり、水 90 部に分散させた後、アンモニア水 1 部を加えて溶解させた。一方、ヒドロキシプロピルメチルセルロース樹脂（商品名：メトロゾ 60SH50、信越化学製）3 部を水 20 部に溶解させ、次いで両者を混合して下引き層の塗布液を作った。

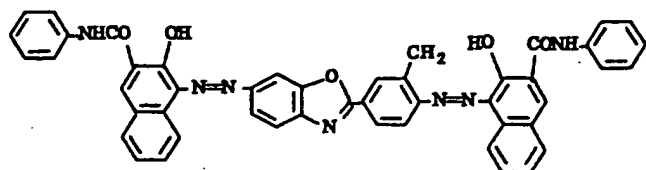
この液を 80φ×300mm のアルミニウムシリンダーに浸漬法で塗布し、80℃で 10 分間乾燥させ、10μ厚の下引き層を形成した。

次いで下記構造式のピラゾリン化合物を 12 部、ポリサルホン樹脂



(商品名：ユーデルP-1700 UCC製) 10部をモノクロルベンゼン52部に溶解した。この液を上記下引き層上に浸漬塗布し、100℃、1時間の乾燥をして16μの電荷輸送層を形成した。

次に下記構造式のビスアゾ顔料を10部



ポリビニルブチラル樹脂(商品名：エスレックBM-S、積水化学㈱製)30部および酢酸ブチル30部を1φガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。この分散液に、実施例2で用いたフッ素系クシ型グラフトポリマーを0.4部加えた。これを上記電荷輸送層上に塗布し、80℃、20分乾燥して2μの電荷発生層を形成した。これを試料7とする。

引き、この接線と前記表面とのなす角を意味する。本発明においては協和科学株式会社製の協和接触角計CA-DS型を用い10～30℃、20～80%RHの空気雰囲気下で液滴調整器にて約0.001mlの純水を静かに試料面に置き30秒後接触角を測定した。

これらの結果を表5に示す。

表 5

感 光 体	接 触 角 (°)
試 料 1	105
2	74
3	115
4	78
5	109
6	71
7	108
8	68

比較のためにフッ素系クシ型グラフトポリマーを加えないものを試料7と同様に作成した。これを試料8とする。

こうして得られた試料を+5.6 kVコロナ帯電、画像露光、乾式トナー現像、普通紙へのトナー転写、ウレタンゴムブレードによるクリーニングからなる電子写真プロセスにて耐久性評価を行った。その結果を表4に示す。なお評価環境は32.5℃、RH90%である。

表 4

試 料 7	4000枚まで安定で高品位の画像が得られた
8	700枚で画像流れが生じた

一方、上記試料の表面層の撥水性を調べるため、水に対する接触角の測定を行った。

なお接触角の測定条件としては、10～30℃、20～80%RHの空気雰囲気基準とする。

ここで接触角とは、像保持部材表面に純水約0.001mlを置き、この際に形成された水滴と表面と空気の接点から、水滴表面に対して接線を

#### 〔発明の効果〕

以上から明らかな如く、本発明によれば、表面層を構成する成分として特定のフッ素系クシ型グラフトポリマーを配合することにより、従来にない撥水性に優れ、高温高湿の環境下でも安定して高品位の画像が得られる像保持部材を提供することができる。

代理人 弁理士 山下 稔 平